

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

jc860 U.S. PTO  
09/801720  
03/09/01

In re application of :

Masaki IIJIMA et al. :

Serial No. [NEW] :

Filed March 9, 2001 :

METHOD OF MANUFACTURING  
SYNTHESIS GAS :

Attn: Application Branch

Attorney Docket No. 2001-0271A

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-246913, filed August 16, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Masaki IIJIMA et al.

By Matthew Jacob  
Matthew Jacob  
Registration No. 25,154  
Attorney for Applicants

MJ/pjm  
Washington, D.C. 20006  
Telephone (202) 721-8200  
March 9, 2001

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC860 U.S. PTO  
09/801720  
03/09/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 8月16日

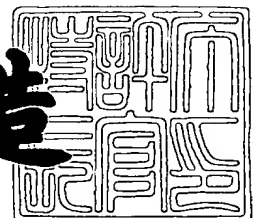
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-246913

出 願 人  
Applicant(s): 三菱重工業株式会社

2000年10月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3089715

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000004122

【提出日】 平成12年 8月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 1/04

【発明の名称】 合成ガスの製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 飯嶋 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 小林 一登

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社内

【氏名】 守田 和裕

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100100952

【弁理士】

【氏名又は名称】 風間 鉄也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001618

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 合成ガスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスに二酸化炭素および水蒸気をそれぞれ添加し、この天然ガスを含むガスを改質器の反応管に供給して主に水蒸気改質反応させて水素および一酸化炭素を含む合成ガスを製造するにあたり、

前記天然ガスに二酸化炭素および水蒸気を添加する前に硫化水素吸着材が充填された硫化水素除去装置を流通させて硫化水素のみを選択的に除去することを特徴とする合成ガスの製造方法。

【請求項 2】 前記天然ガスは、前記硫化水素除去装置に供給される前に、前記改質器の燃焼輻射部と連通される対流部を経由して前記硫化水素除去装置で天然ガス中の硫化水素の除去に適した温度に加熱されることを特徴とする請求項 1 記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 3】 前記二酸化炭素は、前記改質器の燃焼輻射部で発生した燃焼排ガスから回収した二酸化炭素が用いられることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 4】 前記二酸化炭素は、前記改質器の下流側において合成ガス中から回収した二酸化炭素が用いられることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 5】 前記硫化水素吸着材は、四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) および酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) から選ばれる少なくとも 1 つの酸化物であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれか記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 6】 前記硫化水素除去装置は、硫化水素吸着材である四三酸化鉄が充填された少なくとも 1 つの第 1 脱硫塔と硫化水素吸着材である酸化亜鉛が充填された第 2 脱硫塔を備え、前記硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスを前記第 1、第 2 の脱硫塔に順次流通させることを特徴とする請求項 1 記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 7】 前記硫化水素除去装置は、四三酸化鉄が充填される少なくと

も 3 つの第 1 脱硫塔を備え、これら第 1 脱硫塔のうち 1 つ目の第 1 脱硫塔で硫化水素の吸着操作がなされ、2 つ目の第 1 脱硫塔で硫化水素が吸着された吸着材（硫化鉄）の再生操作がなされ、3 つ目の第 1 脱硫塔で再生後の吸着材の還元操作がなされるとともに、これら操作がシーケンシャルに行われることを特徴とする請求項 6 記載の合成ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、G T L (Gas to Liquid) プロセスによるガソリンなどの合成、メタノールの合成またはジメチルエーテルの合成等に用いられる合成ガスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素 ( $H_2$ ) と一酸化炭素 ( $CO$ ) を含む合成ガスは、例えばフィッシャ・トロプシュ (F T) 反応系での G T L (Gas to Liquid) プロセスによりガソリン等を合成する時の原料として用いられている。

【0003】

前記合成ガスは、原料である天然ガスに水蒸気および二酸化炭素を添加し、この混合ガスを改質器の所定温度に加熱された反応管に供給し、前記天然ガスを二酸化炭素とともに水蒸気改質することにより水素 ( $H_2$ ) と一酸化炭素 ( $CO$ ) を含む合成ガスを製造する方法により製造されている。

【0004】

ところで、前記天然ガスはその産出地によって硫化水素 ( $H_2S$ ) および二酸化炭素を含む（例えば  $CO_2$  ; 7. 1 体積%、 $H_2S$  ; 0. 6 体積%）場合がある。このような天然ガスを原料とする場合、この天然ガスに水蒸気や二酸化炭素を添加する前に硫化水素を除去することが行われている。この硫化水素を天然ガスから除去するには、従来、アミン吸収法により行われている。

【0005】

しかしながら、前記アミン吸収法で硫化水素を p p m のレベルまで除去すると

、天然ガス中の二酸化炭素をも除去される。その結果、天然ガス中に元々含まれる二酸化炭素を有効に利用できないため、天然ガスを前記改質器の反応管に供給する手前で多量の二酸化炭素をこの天然ガスに添加することが必要になり、合成ガスの製造コストが高くなる。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスを原料として用いて改質器で合成する際、前記硫化水素のみを選択的に除去して天然ガス中の二酸化炭素を有効に利用して、改質器手前で前記天然ガスに添加する二酸化炭素の量を削減することが可能な合成ガスの製造方法を提供しようとするものである。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る合成ガスの製造方法は、硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスに二酸化炭素および水蒸気をそれぞれ添加し、この天然ガスを含むガスを改質器の反応管に供給して主に水蒸気改質反応させて水素および一酸化炭素を含む合成ガスを製造するにあたり、

前記天然ガスに二酸化炭素および水蒸気を添加する前に硫化水素吸着材が充填された硫化水素除去装置を流通させて硫化水素のみを選択的に除去することを特徴とするものである。

【 0 0 0 8 】

本発明に係る合成ガスの製造方法において、前記天然ガスは前記硫化水素除去装置に供給される前に、前記改質器の燃焼輻射部と連通される対流部を經由して前記硫化水素除去装置で天然ガス中の硫化水素の除去に適した温度に加熱されることを許容する。

【 0 0 0 9 】

本発明に係る合成ガスの製造方法において、前記二酸化炭素として前記改質器の燃焼輻射部で発生した燃焼排ガスから回収した二酸化炭素を用いることを許容する。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る合成ガスの製造方法において、前記二酸化炭素として前記改質器の下流側において合成ガス中から回収した二酸化炭素を用いることを許容する。

## 【0011】

本発明に係る合成ガスの製造方法において、前記硫化水素吸着材は四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) および酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) から選ばれる少なくとも1つの酸化物であることが好ましい。

## 【0012】

本発明に係る合成ガスの製造方法において、前記硫化水素除去装置は硫化水素吸着材である四三酸化鉄が充填された少なくとも1つの第1脱硫塔と硫化水素吸着材である酸化亜鉛が充填された第2脱硫塔を備え、前記硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスを前記第1、第2の脱硫塔に順次流通させることが好ましい。このような四三酸化鉄が充填される第1脱硫塔を少なくとも3つ備えた硫化水素除去装置において、これら第1脱硫塔のうち1つ目の第1脱硫塔で硫化水素の吸着操作がなされ、2つ目の第1脱硫塔で硫化水素が吸着された吸着材（硫化鉄）の再生操作がなされ、3つ目の第1脱硫塔で再生後の吸着材の還元操作がなされるとともに、これら操作がシーケンシャルに行われることが好ましい。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る合成ガス（例えばガソリン、灯油および軽油合成用合成ガス）の製造方法を図面を参照して詳細に説明する。

## 【0014】

図1は、この実施形態に係る合成ガスの製造に用いられるガソリン、灯油および軽油の合成プラントの要部を示す概略図である。

## 【0015】

改質器10は、水蒸気改質用反応管11と、この反応管11の周囲に配置され、燃料を燃焼させて前記反応管を加熱するための燃焼輻射部12と、この燃焼輻射部12に対流部（廃熱回収部）13を介して連通された煙突14とを備えている。前記反応管11内には、例えばニッケル系触媒が充填されている。燃料導入用流路20<sub>1</sub>は、前記改質器10の燃焼輻射部12に接続されている。



## 【 0 0 1 6 】

天然ガス導入用流路  $20_2$  は、前記改質器  $10$  の対流部  $13$  を経由して硫化水素除去装置  $30$  に接続されている。この硫化水素除去装置  $30$  は、図 2 に示すように硫化水素吸着材、例えば四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子が充填された 3 つの第 1 脱硫塔  $31_1 \sim 31_3$  を備えている。前記天然ガス導入用流路  $20_2$  から分岐された 3 つの天然ガス導入用分岐流路  $32_1 \sim 32_3$  は、前記第 1 脱硫塔  $31_1 \sim 31_3$  の上部にそれぞれ接続されている。天然ガス入口開閉弁  $33_1 \sim 33_3$  は、前記天然ガス導入用分岐流路  $32_1 \sim 32_3$  にそれぞれ介装されている。前記第 1 脱硫塔  $31_1 \sim 31_3$  の底部は、それぞれ天然ガス排出用分岐流路  $34_1 \sim 34_3$  およびこれらの天然ガス排出用分岐流路  $34_1 \sim 34_3$  が合流される流路  $35$  を経由して硫化水素吸着材としての酸化亜鉛粒子が充填された 1 つの第 2 脱硫塔  $36$  の上部に接続されている。この第 2 脱硫塔  $36$  の底部は、後述する原料ガス導入用流路  $20_3$  に接続されている。天然ガス出口開閉弁  $37_1 \sim 37_3$  は、前記天然ガス排出用分岐流路  $34_1 \sim 34_3$  にそれぞれ介装されている。

## 【 0 0 1 7 】

硫黄回収器  $38$  は、流路  $39_1$  を通して循環ガスブローア  $40$  に接続されている。この循環ガスブローア  $40$  は、流路  $39_2$  を通して予熱器  $41$  に接続されている。空気は、循環ガスブローア  $40$  近傍の流路  $39_3$  を通して供給される。前記流路  $39_2$  には、循環ガスブローア  $40$  からの空気が混合されたガスを後述する再生工程の第 1 脱硫塔から排出される加熱亜硫酸ガスと熱交換するためのガス-ガス熱交換器  $42$  が介装されている。前記予熱器  $41$  は、流路  $39_4$  およびこの流路  $39_4$  から分岐された 3 つの分岐流路  $43_1 \sim 43_3$  を通して前記第 1 脱硫塔  $31_1 \sim 31_3$  の底部付近にそれぞれ接続されている。空気含有ガス入口開閉弁  $44_1 \sim 44_3$  は、前記分岐流路  $43_1 \sim 43_3$  にそれぞれ介装されている。前記第 1 脱硫塔  $31_1 \sim 31_3$  の上部は、亜硫酸ガス排出分岐流路  $45_1 \sim 45_3$  およびこれらの流路  $45_1 \sim 45_3$  が合流した流路  $39_5$  を通して前記硫黄回収器  $38$  に接続されている。亜硫酸ガス出口開閉弁  $46_1 \sim 46_3$  は、前記分岐流路  $45_1 \sim 45_3$  にそれぞれ介装されている。前記流路  $39_5$  には、前述したガス-ガス熱交換器  $42$  が介装されている。

## 【 0 0 1 8 】

還元ガス導入流路 4 7 は、途中で 3 の分岐流路 4 8<sub>1</sub> ~ 4 8<sub>3</sub> に分岐され、これら分岐流路 4 8<sub>1</sub> ~ 4 8<sub>3</sub> は前記第 1 脱硫塔 3 1<sub>1</sub> ~ 3 1<sub>3</sub> の上部付近にそれぞれ接続されている。還元ガス開閉弁 4 9<sub>1</sub> ~ 4 9<sub>3</sub> は、前記分岐流路 4 8<sub>1</sub> ~ 4 8<sub>3</sub> にそれぞれ介装されている。

## 【 0 0 1 9 】

前述した構成の硫化水素除去装置 3 0 は、前記対流部 1 3 を経由する原料ガス導入用流路 2 0<sub>3</sub> を通して前記反応管 1 1 の上端に接続されている。水蒸気（スチーム）導入用流路 2 0<sub>4</sub> は、前記硫化水素除去装置 3 0 の下流側で、前記対流部 1 3 の上流側に位置する原料ガス導入用流路 2 0<sub>3</sub> に接続されている。

## 【 0 0 2 0 】

第 1 の二酸化炭素回収装置 5 1<sub>1</sub> は、前記改質器 1 0 の対流部 1 3 に設けられ、前記対流部 1 3 の燃焼排ガス中の二酸化炭素を回収する。この第 1 の二酸化炭素回収装置 5 1<sub>1</sub> は、流路 2 0<sub>5</sub> を経由して圧縮機 5 2 に接続されている。この圧縮機 5 2 は、流路 2 0<sub>6</sub> を経由して前記硫化水素除去装置 3 0 の下流側で、前記対流部 1 3 の上流側に位置する前記原料ガス導入用流路 2 0<sub>3</sub> に接続されている。

## 【 0 0 2 1 】

合成ガス流通用流路 2 0<sub>7</sub> は、一端が前記改質器 1 0 の反応管 1 1 下端に接続され、他端が例えばコバルト系触媒が充填されたフィッシャ・トロプシュ（F T）反応系 5 3 に接続されている。なお、この F T 反応系 5 3 に充填される触媒はコバルト系触媒に限らず、例えば鉄系触媒を用いることができる。熱交換器 5 4 および第 2 の二酸化炭素回収装置 5 1<sub>2</sub> は、前記合成ガス流通用流路 2 0<sub>7</sub> に前記改質器 1 0 側から順次介装されている。前記熱交換器 5 4 は、流路 2 0<sub>8</sub> が交差され、この流路 2 0<sub>8</sub> を流通する例えばボイラ水を加熱して高圧の水蒸気（スチーム）を発生する。前記第 2 の二酸化炭素回収装置 5 1<sub>2</sub> は、前記圧縮機 5 2 に流路 2 0<sub>9</sub> を経由して接続されている。なお、例えばボイラ水が流通される流路 2 0<sub>10</sub> は前記改質器 1 0 の対流部 1 3 に交差してその対流部 1 3 の燃焼排ガスと前記ボイラ水とが熱交換され、燃焼排ガスを冷却するとともにボイラ水自身が加

熱されて高圧の水蒸気（スチーム）が生成される。

【 0 0 2 2 】

次に、前述した図 1 および図 2 に示す合成プラントを参照して合成ガスの製造方法を説明する。

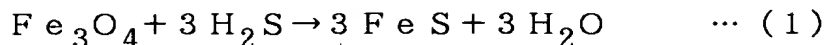
【 0 0 2 3 】

まず、燃焼用燃料は燃料導入用流路  $20_1$  を通して改質器 10 の燃焼輻射部 12 に供給され、ここで空気とともに燃焼されて反応管 11 内を十分に高い温度（例えば  $850 \sim 900^{\circ}\text{C}$ ）に加熱する。前記反応管 11 を加熱するのは、前記改質器 10 での改質反応が吸熱反応であるためである。この燃焼輻射部 12 で発生した二酸化炭素を含む燃焼排ガスは、対流部 13 を経由して煙突 14 に至る。前記燃焼排ガスは、前記対流部 13 を通過する間に天然ガス導入用流路  $20_2$  内を流通する天然ガス、原料ガス導入用流路  $20_3$  内を流通する二酸化炭素および水蒸気が添加された天然ガスおよび流路  $20_{10}$  内を流通するボイラ水と熱交換されて冷却される。冷却された燃焼排ガス中の二酸化炭素は、第 1 の二酸化炭素回収装置  $51_1$  で回収され、流路  $20_5$  を経由して圧縮機 52 に供給される。二酸化炭素が除去された冷却燃焼排ガスは、前記煙突 14 から大気に放出される。

【 0 0 2 4 】

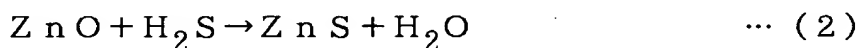
硫化水素および二酸化炭素を含み、メタンを主成分とする天然ガスは、天然ガス導入用流路  $20_2$  に供給され、この流路  $20_2$  内を流通して前記改質器 10 の対流部 13 を通過する間に前記硫化水素と後述する硫化水素吸着材である四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) との反応に適した温度（例えば  $400^{\circ}\text{C}$ ）に加熱される。加熱された天然ガスは、硫化水素除去装置 30 に供給される。この硫化水素除去装置 30 において、天然ガス導入用分岐流路  $32_1$  に介装された天然ガス入口開閉弁  $33_1$  および天然ガス排出用分岐流路  $34_1$  に介装された天然ガス出口開閉弁  $37_1$  をそれぞれ開くことにより、前記加熱された天然ガスは四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子が充填された第 1 脱硫塔  $31_1$ （図 2 の左側に配置）のみに導入され、ここで前記天然ガス中の硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) は前記四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子と前記加熱温度 ( $400^{\circ}\text{C}$ ) の下で、下記式 (1) に従って反応して前記天然ガス中の硫化水素の大部分が除去される。

## 【 0 0 2 5 】



前記第 1 脱硫塔 3 1<sub>1</sub> を流通した後の天然ガスは、前記天然ガス排出用分岐流路 3 4<sub>1</sub> および流路 3 5 を通して酸化亜鉛 (ZnO) 粒子が充填された第 2 脱硫塔 3 6 に供給され、ここで前記天然ガス中に残留する硫化水素は前記酸化亜鉛 (ZnO) 粒子と下記式 (2) に従って反応して前記天然ガス中の硫化水素が除去される。

## 【 0 0 2 6 】



前述した硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスを四三酸化鉄 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 粒子が充填された第 1 脱硫塔 3 1<sub>1</sub> および酸化亜鉛 (ZnO) 粒子が充填された第 2 脱硫塔 3 6 を流通する過程で、従来のアミン吸収法のように天然ガス中の二酸化炭素をも除去されることなく、硫化水素のみが ppm オーダまで除去される。

## 【 0 0 2 7 】

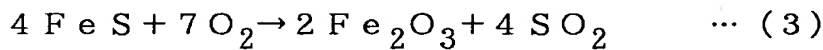
なお、天然ガスを 3 つの第 1 脱硫塔 3 1<sub>1</sub> ~ 3 1<sub>3</sub> のうち、図 2 の左側に配置された第 1 脱硫塔 3 1<sub>1</sub> で前記天然ガス中の硫化水素を除去し、そこに充填された四三酸化鉄 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 粒子による脱硫性能が低下した場合には、天然ガスの供給を図 2 の中央の第 1 脱硫塔 3 1<sub>2</sub>、図 2 の右側の第 1 脱硫塔 3 1<sub>3</sub> に順次切り替えて天然ガス中の硫化水素を除去する。

## 【 0 0 2 8 】

このような脱硫操作により脱硫性能が低下した第 1 脱硫塔 (例えば図 2 の中央の第 1 脱硫塔 3 1<sub>2</sub>) においては、次のような再生処理がなされる。すなわち、分岐流路 4 3<sub>2</sub> に介装された空気含有ガス入口開閉弁 4 4<sub>2</sub> および亜硫酸ガス排出分岐流路 4 5<sub>2</sub> に介装された亜硫酸ガス出口開閉弁 4 6<sub>2</sub> をそれぞれ開いた後、循環ガスブローア 4 0 を作動して硫黄回収器 3 8 で分離されたガス (主に窒素) を流路 3 9<sub>1</sub>、3 9<sub>2</sub> を通してガス-ガス熱交換器 4 2 に導入すると共に、流路 3 9<sub>3</sub> を通して空気を前記流路 3 9<sub>2</sub> に供給し補充する。前記ガス-ガス熱交換器 4 2 で後述する加熱された亜硫酸ガスと熱交換された主に空気からなるガスは、流路

3 9<sub>4</sub>および前記分岐流路 4 3<sub>2</sub>を通して前記第 1 脱硫塔 3 1<sub>2</sub>の下部に供給される。主に空気からなるガスが前記流路 3 9<sub>4</sub>を流通する過程で、その流路 3 9<sub>4</sub>に介装された予熱器 4 1により後述する硫化鉄 (F e S) の再生に適した温度 (例えば 6 0 0℃) に加熱される。加熱された主に空気からなるガスが前記第 1 脱硫塔 3 1<sub>2</sub>に供給されると、前記式 (1) に示すように前記脱硫操作で生成された硫化鉄 (F e S) が下記式 (3) に示すように酸素と反応して二三酸化鉄 (F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と亜硫酸ガス (S O<sub>2</sub>) が生成されて再生がなされる。

【0 0 2 9】

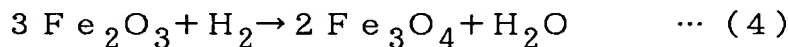


前記第 1 脱硫塔 3 1<sub>2</sub>で発生した亜硫酸ガスは、亜硫酸ガス排出分岐流路 4 5<sub>2</sub>および流路 3 9<sub>5</sub>を通して前記硫黄回収器 3 8に送られる。亜硫酸ガスは、流路 3 9<sub>5</sub>を流通する過程で、ここに介装されたガス-ガス熱交換器 4 2で前記主に空気からなるガスと熱交換して冷却される。冷却された亜硫酸ガスは、前記硫黄回収器 3 8で硫黄が回収される。

【0 0 3 0】

また、前記再生処理がなされた硫化水素吸着材を充填した第 1 脱硫塔 (例えば図 2 の右側の第 1 脱硫塔 3 1<sub>3</sub>) においては、次のような還元処理がなされる。すなわち、分岐流路 4 8<sub>3</sub>に介装された還元ガス開閉弁 4 9<sub>3</sub>を開いた後、還元ガス (例えば水素) を還元ガス導入流路 4 7 および前記分岐流路 4 8<sub>3</sub>を通して前記第 1 脱硫塔 3 1<sub>3</sub>の上部に供給する。水素が前記第 1 脱硫塔 3 1<sub>3</sub>に供給されると、前記 (3) 式に示すように再生操作で生成された二三酸化鉄 (F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が下記式 (4) に示すように水素と反応して脱硫に用いられる四三酸化鉄 (F e<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) と水 (H<sub>2</sub>O) が生成される。生成された水は、天然ガス排出用分岐流路 3 4<sub>3</sub>から図示しない流路を通して脱硫操作がなされる第 1 脱硫塔 (例えば図 2 の左側の第 1 脱硫塔 3 1<sub>1</sub>) に送られる。

【0 0 3 1】



前述した脱硫操作、再生操作および還元操作は、脱硫を円滑に行うために、同時並行的になされる。

## 【0032】

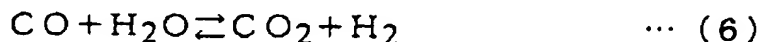
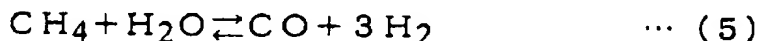
次いで、硫化水素が除去された天然ガスは、原料ガス導入用流路20<sub>3</sub>に供給される。この時、前記圧縮機52で昇圧された二酸化炭素は流路20<sub>6</sub>を経由して前記天然ガスに所定量添加される。また、水蒸気（スチーム）は水蒸気導入用流路20<sub>4</sub>を通して前記天然ガスに所定量添加される。なお、この水蒸気は熱交換器54でボイラ水を合成ガスと熱交換することにより生成された水蒸気、および改質器10の対流部13でボイラ水を燃焼排ガスと熱交換することにより生成された水蒸気が利用される。

## 【0033】

二酸化炭素および水蒸気が添加された天然ガスは、前記原料ガス導入用流路20<sub>3</sub>内を流通し、前記改質器10の対流部13を通過する間に加熱（予備加熱）され、その後前記反応管11に供給される。前記改質器10の反応管11に供給されたメタン（CH<sub>4</sub>）を主成分とする天然ガス、水蒸気および二酸化炭素は、その反応管11内の触媒の存在下でメタンが主に水蒸気改質され、下記数1に示す式（5）、（6）に従って水素、一酸化炭素および二酸化炭素を含む合成ガスに転換される。

## 【0034】

## 【数1】



## 【0035】

前記改質反応の式（5）、（6）において、メタン1モルと水蒸気2モルの反応で水素4モル、二酸化炭素1モルが生成される。ただし、実際の反応系では改質器出口の温度、圧力から決まる化学反応平衡組成に近い組成が得られる。このため、前記天然ガスに水蒸気および二酸化炭素を添加する際、モル比で前記天然ガス中のメタン（CH<sub>4</sub>）：水蒸気（H<sub>2</sub>O）＝1：1.5～1：3、メタン（CH<sub>4</sub>）：二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）＝1：1～1：3に設定することによって、モル比でH<sub>2</sub>/COが1～2.5の組成を有する合成ガスが製造される。

## 【 0 0 3 6 】

得られた合成ガスは、合成ガス流通用流路 2 0<sub>7</sub> を経由して熱交換器 5 4 に供給され、ここで流路 2 0<sub>8</sub> を流通するボイラ水を加熱し、高圧の水蒸気を発生させるとともに、それ自体が冷却された後、第 2 の二酸化炭素回収装置 5 1<sub>2</sub> に供給される。ここで、前記合成ガス中の二酸化炭素が回収され、かつ同時に生成された水は流路 2 0<sub>11</sub> を通して系外に排出される。回収された二酸化炭素は、流路 2 0<sub>9</sub> を経由して前記圧縮機 5 2 に送られ、前記第 1 の二酸化炭素回収装置 5 1<sub>1</sub> で回収された二酸化炭素とともに昇圧され、前記流路 2 0<sub>6</sub> を経由して前記原料ガス導入用流路 2 0<sub>3</sub> 内の天然ガスに添加される。

## 【 0 0 3 7 】

二酸化炭素が除去された合成ガスは、前記流路 2 0<sub>7</sub> を経由して例えばコバルト触媒が充填されたフィッシャ・トロプシュ (F T) 反応系 5 3 に供給され、ここで前記合成ガス中の水素と一酸化炭素が反応してガソリン、灯油および軽油が合成される。

## 【 0 0 3 8 】

以上、実施形態によれば硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスを二酸化炭素および水蒸気を添加する前に硫化水素吸着材が充填された硫化水素除去装置 3 0 を流通させてアミン吸収法のように硫化水素の他に二酸化炭素が除去されることなく、硫化水素のみを選択的に除去することによって、天然ガス中の二酸化炭素を有効に利用して、改質器手前で前記天然ガスに添加する二酸化炭素の量を削減することができる。その結果、合成ガスの製造コストを低減することができる。

## 【 0 0 3 9 】

特に、硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスを硫化水素除去装置 3 0 に供給する前に、改質器 1 0 の対流部 1 3 を通過する天然ガス導入用流路 2 0<sub>2</sub> 内を流通させて前記硫化水素除去装置 3 0 での天然ガス中の硫化水素の除去に適した温度に加熱することによって、硫化水素除去のための燃料の使用を削減することができる。

## 【 0 0 4 0 】

また、硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスを図 2 の硫化水素除去装置 3 0 に示すように四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子が充填された第 1 脱硫塔 (例えば図 2 の左側の第 1 脱硫塔 3 1<sub>1</sub>) および酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 粒子が充填された第 2 脱硫塔 3 6 を流通させることによって、硫化水素のみを ppm オーダまで除去することができる。

## 【 0 0 4 1 】

事実、 $\text{CH}_4$ ; 86.5 体積%,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 1.8 体積%,  $\text{N}_2$ ; 4.0 体積%,  $\text{CO}_2$ ; 7.1 体積%,  $\text{H}_2\text{S}$ ; 0.6 体積% の組成の天然ガスを図 2 に示す硫化水素除去装置 3 0 の四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子が充填された第 1 脱硫塔 (例えば図 2 の左側の第 1 脱硫塔 3 1<sub>1</sub>) および酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) 粒子が充填された第 2 脱硫塔 3 6 を流通させることによって、 $\text{CH}_4$ ; 87.0 体積%,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 1.8 体積%,  $\text{N}_2$ ; 4.1 体積%,  $\text{CO}_2$ ; 7.1 体積%,  $\text{H}_2\text{S}$ ; 1 ppm 以下の組成を有し、二酸化炭素がほぼ全量残留すると共に、硫化水素のみがほぼ除去された天然ガスを得ることができた。

## 【 0 0 4 2 】

さらに、図 2 の硫化水素除去装置 3 0 に示すように四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 粒子が充填された 3 つの第 1 脱硫塔 3 1<sub>1</sub> ~ 3 1<sub>3</sub> を並置して、1 つ目の脱硫塔で硫化水素の吸着操作を行い、2 つ目の脱硫塔で硫化水素が吸着された吸着材の再生操作を行い、3 つ目の脱硫塔で再生後の吸着材の還元操作を行うとともに、これら操作をシーケンシャルに行なうことによって、硫化水素の除去操作をより円滑かつ効率的に行うことができる。

## 【 0 0 4 3 】

このような操作で硫化水素が除去された天然ガスに二酸化炭素および水蒸気を添加し、この天然ガスを改質器 1 0 の反応管 1 1 で水蒸気改質することによって、 $\text{H}_2/\text{CO}$  のモル比が 1 ~ 2.5 の合成ガスを製造することができる。このような  $\text{H}_2/\text{CO}$  のモル比を有する合成ガスを例えばコバルト触媒が充填されたフィッシャ・トロプシュ (FT) 反応系 5 3 に供給して前記合成ガス中の水素と二酸化炭素を反応させることによって、ガソリン、灯油および軽油を高い収率で合成することができる。



## 【 0 0 4 4 】

なお、前記実施形態では天然ガスに添加される二酸化炭素として燃焼輻射部で生成した燃焼排ガスおよび合成ガスから回収したものをを用いたが、これに限定されない。例えば、ボイラー等で発生した燃焼排ガスから回収した二酸化炭素、または他の工場等で廃棄していた二酸化炭素を用いることもできる。すなわち、従来工場等から廃棄していた二酸化炭素を、本発明によるメタノール製造方法の原料として有効活用することにより、大気に排出する二酸化炭素の量を低減でき、地球温暖化の防止に寄与できる。

## 【 0 0 4 5 】

前記実施形態では、改質器等で製造した合成ガスをフィッシャ・トロプシュ反応系に導入してガソリン等を合成する例を説明したが、改質器等で製造した合成ガスをメタノールの合成またはジメチルエーテルの合成にも同様に適用することができる。

## 【 0 0 4 6 】

## 【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスを原料として用いて改質器で合成する際、前記硫化水素のみを選択的に除去して天然ガス中の二酸化炭素を有効に利用して、改質器手前で前記天然ガスに添加する二酸化炭素の量を削減することができ、フィッシャ・トロプシュ反応系でガソリン、灯油および軽油を合成、メタノールの合成またはジメチルエーテルの合成等に有用な合成ガスを安価に製造し得る方法を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の実施形態に用いられるガソリン、灯油および軽油の合成プラントにおける合成ガス製造の要部を示す概略図。

## 【図 2】

図 1 の合成プラントに組み込まれる硫化水素除去装置を示す概略図。

## 【符号の説明】

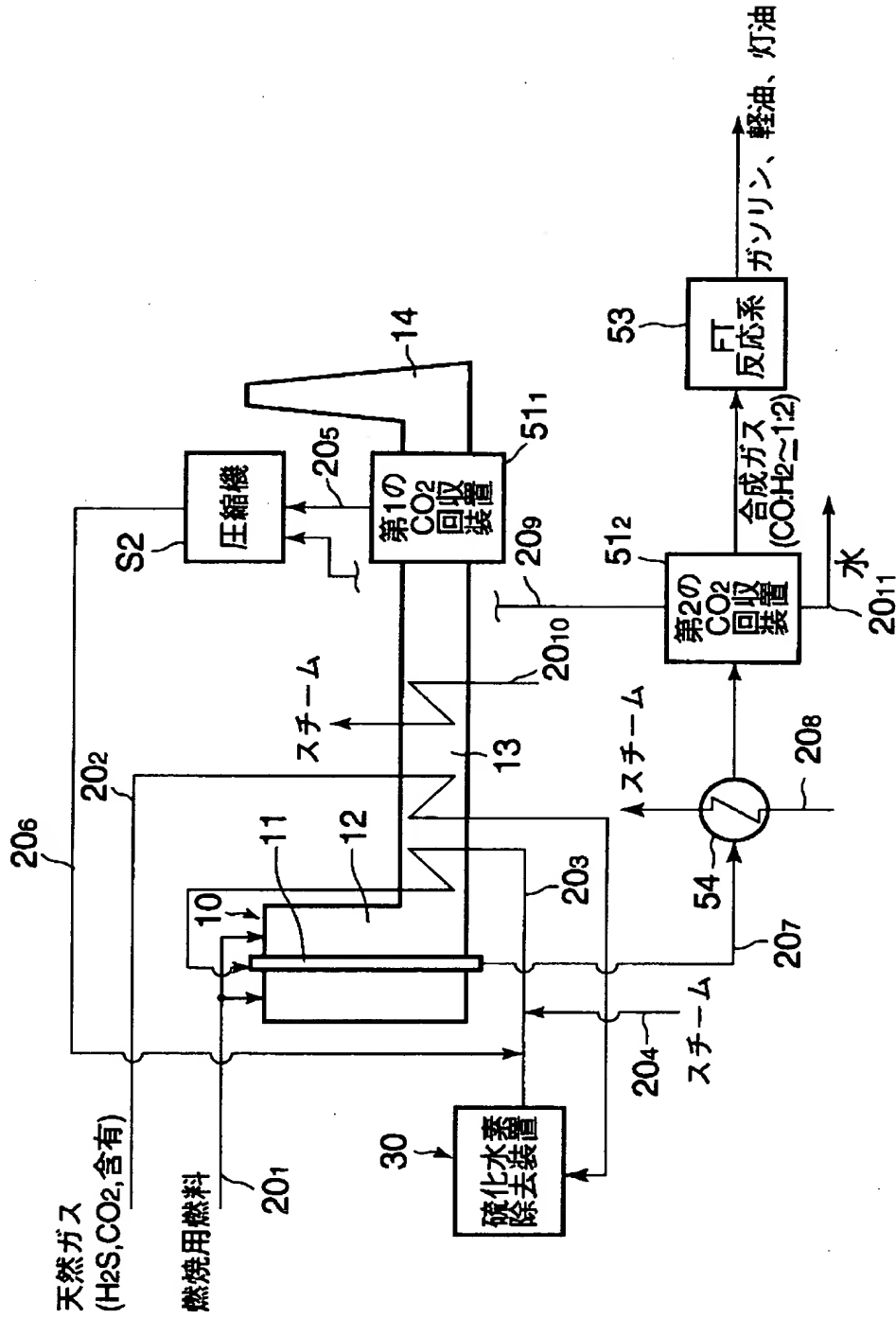
1 0 …改質器、

- 1 1 …反応管、
- 1 2 …燃焼輻射部、
- 1 3 …対流部、
- 2 0<sub>1</sub> …燃料導入用流路、
- 2 0<sub>2</sub> …天然ガス導入用流路、
- 2 0<sub>3</sub> …原料ガス導入用流路、
- 3 0 …硫化水素除去装置、
- 3 1<sub>1</sub> ~ 3 1<sub>3</sub> …第 1 脱硫塔、
- 3 6 …第 2 脱硫塔、
- 3 8 …硫黄回収器、
- 5 1<sub>1</sub>, 5 1<sub>2</sub> …二酸化炭素回収装置、
- 5 3 …フィッシャ・トロプシュ (F T) 反応系。

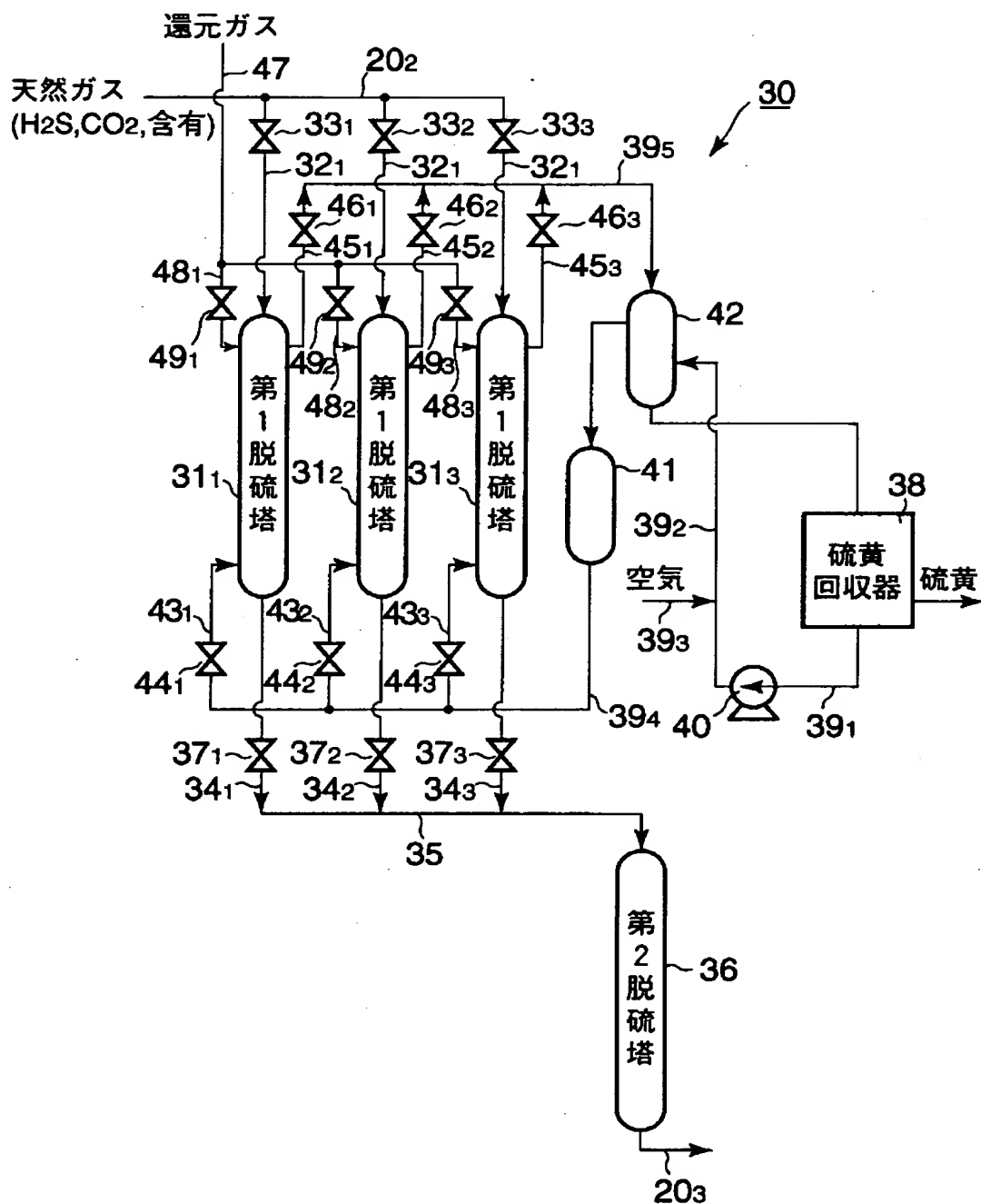
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスを原料として用いて改質器で合成する際、前記硫化水素のみを選択的に除去して天然ガス中の二酸化炭素を有効に利用して、改質器手前で前記天然ガスに添加する二酸化炭素の量を削減することが可能な合成ガスの製造方法を提供する。

【解決手段】 硫化水素および二酸化炭素を含む天然ガスに二酸化炭素および水蒸気をそれぞれ添加し、この天然ガスを含むガスを改質器の反応管に供給して主に水蒸気改質反応させて水素および一酸化炭素を含む合成ガスを製造するにあたり、前記天然ガスに二酸化炭素および水蒸気を添加する前に硫化水素吸着材が充填された硫化水素除去装置を流通させて硫化水素のみを選択的に除去することを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006208]

1. 変更年月日 1990年 8月10日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号  
氏 名 三菱重工業株式会社